

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-026831
 (43)Date of publication of application : 29.01.1990

(51)Int.Cl. C01G 29/00
 C01G 15/00
 C04B 35/00
 H01B 13/00
 H01L 39/12
 // H01L 39/24

(21)Application number : 63-176363 (71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD
 (22)Date of filing : 15.07.1988 (72)Inventor : YOSHIDA KATSUTO
 TSUJI KAZUO
 OYAMA HITOSHI
 YATSU SHUJI

(54) PRODUCTION OF SUPERCONDUCTING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a superconducting material of Bi-Sr-Ca-Cu-O, etc., type consisting only of a single phase exhibiting superconductivity at about 105K by sintering powder of oxide as raw material by heating under an extremely high pressure, and reheating the sintered product at below melting temp.

CONSTITUTION: A superconducting material consisting of a compound superconductor having a compsn. expressed by the formula is prepd. under conditions described hereunder. Namely, when the superconductor is a Bi-Sr-Ca-Cu-O type superconductor, powder of Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃ and Cu are mixed in a proportion so as to obtain a compsn. expressed by the formula.

Said mixture is mixed in a ball mill, then calcined in O₂-stream to obtain thus a Bi-Sr-Ca-Cu-O type compound oxide, which is pulverized again to obtain thus the raw material powder. Then, obtd. raw material powder is formed with a simple press and encapsulated in capsules. After sintering the capsules by heating at 600-1200°C

α, β, γ, δ, ε, ζ, η, θ, ι, κ, λ, μ, ν, ξ, ο, π, ρ, σ, τ, υ, φ, χ, ψ, ω, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000, 1001, 1002, 1003, 1004, 1005, 1006, 1007, 1008, 1009, 1010, 1011, 1012, 1013, 1014, 1015, 1016, 1017, 1018, 1019, 1020, 1021, 1022, 1023, 1024, 1025, 1026, 1027, 1028, 1029, 1030, 1031, 1032, 1033, 1034, 1035, 1036, 1037, 1038, 1039, 1040, 1041, 1042, 1043, 1044, 1045, 1046, 1047, 1048, 1049, 1050, 1051, 1052, 1053, 1054, 1055, 1056, 1057, 1058, 1059, 1060, 1061, 1062, 1063, 1064, 1065, 1066, 1067, 1068, 1069, 1070, 1071, 1072, 1073, 1074, 1075, 1076, 1077, 1078, 1079, 1080, 1081, 1082, 1083, 1084, 1085, 1086, 1087, 1088, 1089, 1090, 1091, 1092, 1093, 1094, 1095, 1096, 1097, 1098, 1099, 1100, 1101, 1102, 1103, 1104, 1105, 1106, 1107, 1108, 1109, 1110, 1111, 1112, 1113, 1114, 1115, 1116, 1117, 1118, 1119, 1120, 1121, 1122, 1123, 1124, 1125, 1126, 1127, 1128, 1129, 1130, 1131, 1132, 1133, 1134, 1135, 1136, 1137, 1138, 1139, 1140, 1141, 1142, 1143, 1144, 1145, 1146, 1147, 1148, 1149, 1150, 1151, 1152, 1153, 1154, 1155, 1156, 1157, 1158, 1159, 1160, 1161, 1162, 1163, 1164, 1165, 1166, 1167, 1168, 1169, 1170, 1171, 1172, 1173, 1174, 1175, 1176, 1177, 1178, 1179, 1180, 1181, 1182, 1183, 1184, 1185, 1186, 1187, 1188, 1189, 1190, 1191, 1192, 1193, 1194, 1195, 1196, 1197, 1198, 1199, 1200, 1201, 1202, 1203, 1204, 1205, 1206, 1207, 1208, 1209, 1210, 1211, 1212, 1213, 1214, 1215, 1216, 1217, 1218, 1219, 1220, 1221, 1222, 1223, 1224, 1225, 1226, 1227, 1228, 1229, 1230, 1231, 1232, 1233, 1234, 1235, 1236, 1237, 1238, 1239, 1240, 1241, 1242, 1243, 1244, 1245, 1246, 1247, 1248, 1249, 1250, 1251, 1252, 1253, 1254, 1255, 1256, 1257, 1258, 1259, 1260, 1261, 1262, 1263, 1264, 1265, 1266, 1267, 1268, 1269, 1270, 1271, 1272, 1273, 1274, 1275, 1276, 1277, 1278, 1279, 1280, 1281, 1282, 1283, 1284, 1285, 1286, 1287, 1288, 1289, 1290, 1291, 1292, 1293, 1294, 1295, 1296, 1297, 1298, 1299, 1300, 1301, 1302, 1303, 1304, 1305, 1306, 1307, 1308, 1309, 1310, 1311, 1312, 1313, 1314, 1315, 1316, 1317, 1318, 1319, 1320, 1321, 1322, 1323, 1324, 1325, 1326, 1327, 1328, 1329, 1330, 1331, 1332, 1333, 1334, 1335, 1336, 1337, 1338, 1339, 1340, 1341, 1342, 1343, 1344, 1345, 1346, 1347, 1348, 1349, 1350, 1351, 1352, 1353, 1354, 1355, 1356, 1357, 1358, 1359, 1360, 1361, 1362, 1363, 1364, 1365, 1366, 1367, 1368, 1369, 1370, 1371, 1372, 1373, 1374, 1375, 1376, 1377, 1378, 1379, 1380, 1381, 1382, 1383, 1384, 1385, 1386, 1387, 1388, 1389, 1390, 1391, 1392, 1393, 1394, 1395, 1396, 1397, 1398, 1399, 1400, 1401, 1402, 1403, 1404, 1405, 1406, 1407, 1408, 1409, 1410, 1411, 1412, 1413, 1414, 1415, 1416, 1417, 1418, 1419, 1420, 1421, 1422, 1423, 1424, 1425, 1426, 1427, 1428, 1429, 1430, 1431, 1432, 1433, 1434, 1435, 1436, 1437, 1438, 1439, 1440, 1441, 1442, 1443, 1444, 1445, 1446, 1447, 1448, 1449, 1450, 1451, 1452, 1453, 1454, 1455, 1456, 1457, 1458, 1459, 1460, 1461, 1462, 1463, 1464, 1465, 1466, 1467, 1468, 1469, 1470, 1471, 1472, 1473, 1474, 1475, 1476, 1477, 1478, 1479, 1480, 1481, 1482, 1483, 1484, 1485, 1486, 1487, 1488, 1489, 1490, 1491, 1492, 1493, 1494, 1495, 1496, 1497, 1498, 1499, 1500, 1501, 1502, 1503, 1504, 1505, 1506, 1507, 1508, 1509, 1510, 1511, 1512, 1513, 1514, 1515, 1516, 1517, 1518, 1519, 1520, 1521, 1522, 1523, 1524, 1525, 1526, 1527, 1528, 1529, 1530, 1531, 1532, 1533, 1534, 1535, 1536, 1537, 1538, 1539, 1540, 1541, 1542, 1543, 1544, 1545, 1546, 1547, 1548, 1549, 1550, 1551, 1552, 1553, 1554, 1555, 1556, 1557, 1558, 1559, 1560, 1561, 1562, 1563, 1564, 1565, 1566, 1567, 1568, 1569, 1570, 1571, 1572, 1573, 1574, 1575, 1576, 1577, 1578, 1579, 1580, 1581, 1582, 1583, 1584, 1585, 1586, 1587, 1588, 1589, 1590, 1591, 1592, 1593, 1594, 1595, 1596, 1597, 1598, 1599, 1600, 1601, 1602, 1603, 1604, 1605, 1606, 1607, 1608, 1609, 1610, 1611, 1612, 1613, 1614, 1615, 1616, 1617, 1618, 1619, 1620, 1621, 1622, 1623, 1624, 1625, 1626, 1627, 1628, 1629, 1630, 1631, 1632, 1633, 1634, 1635, 1636, 1637, 1638, 1639, 1640, 1641, 1642, 1643, 1644, 1645, 1646, 1647, 1648, 1649, 1650, 1651, 1652, 1653, 1654, 1655, 1656, 1657, 1658, 1659, 1660, 1661, 1662, 1663, 1664, 1665, 1666, 1667, 1668, 1669, 1670, 1671, 1672, 1673, 1674, 1675, 1676, 1677, 1678, 1679, 1680, 1681, 1682, 1683, 1684, 1685, 1686, 1687, 1688, 1689, 1690, 1691, 1692, 1693, 1694, 1695, 1696, 1697, 1698, 1699, 1700, 1701, 1702, 1703, 1704, 1705, 1706, 1707, 1708, 1709, 1710, 1711, 1712, 1713, 1714, 1715, 1716, 1717, 1718, 1719, 1720, 1721, 1722, 1723, 1724, 1725, 1726, 1727, 1728, 1729, 1730, 1731, 1732, 1733, 1734, 1735, 1736, 1737, 1738, 1739, 1740, 1741, 1742, 1743, 1744, 1745, 1746, 1747, 1748, 1749, 1750, 1751, 1752, 1753, 1754, 1755, 1756, 1757, 1758, 1759, 1760, 1761, 1762, 1763, 1764, 1765, 1766, 1767, 1768, 1769, 1770, 1771, 1772, 1773, 1774, 1775, 1776, 1777, 1778, 1779, 1780, 1781, 1782, 1783, 1784, 1785, 1786, 1787, 1788, 1789, 1790, 1791, 1792, 1793, 1794, 1795, 1796, 1797, 1798, 1799, 1800, 1801, 1802, 1803, 1804, 1805, 1806, 1807, 1808, 1809, 1810, 1811, 1812, 1813, 1814, 1815, 1816, 1817, 1818, 1819, 1820, 1821, 1822, 1823, 1824, 1825, 1826, 1827, 1828, 1829, 1830, 1831, 1832, 1833, 1834, 1835, 1836, 1837, 1838, 1839, 1840, 1841, 1842, 1843, 1844, 1845, 1846, 1847, 1848, 1849, 1850, 1851, 1852, 1853, 1854, 1855, 1856, 1857, 1858, 1859, 1860, 1861, 1862, 1863, 1864, 1865, 1866, 1867, 1868, 1869, 1870, 1871, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887, 1888, 1889, 1890, 1891, 1892, 1893, 1894, 1895, 1896, 1897, 1898, 1899, 1900, 1901, 1902, 1903, 1904, 1905, 1906, 1907, 1908, 1909, 1910, 1911, 1912, 1913, 1914, 1915, 1916, 1917, 1918, 1919, 1920, 1921, 1922, 1923, 1924, 1925, 1926, 1927, 1928, 1929, 1930, 1931, 1932, 1933, 1934, 1935, 1936, 1937, 1938, 1939, 1940, 1941, 1942, 1943, 1944, 1945, 1946, 1947, 1948, 1949, 1950, 1951, 1952, 1953, 1954, 1955, 1956, 1957, 1958, 1959, 1960, 1961, 1962, 1963, 1964, 1965, 1966, 1967, 1968, 1969, 1970, 1971, 1972, 1973, 1974, 1975, 1976, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1984, 1985, 1986, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 208

under 10b-100Kb, and reheated at 350°C-blow m.p. Thus, an above-described superconductor is obtd. A Ti-Ba-Ca-Cu-O type compound oxide superconductor may be prepd. by a similar method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平2-26831

⑤ Int. Cl.⁵C 01 G 29/00
15/00
C 04 B 35/00

識別記号

Z A A
Z A A C
Z A A

庁内整理番号

7202-4G
7202-4G
8924-4G※

⑬ 公開 平成2年(1990)1月29日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 超電導材料の製造方法

⑯ 特 願 昭63-176363

⑰ 出 願 昭63(1988)7月15日

⑱ 発 明 者 吉 田 克 仁 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑲ 発 明 者 辻 一 夫 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑲ 発 明 者 尾 山 仁 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑲ 発 明 者 矢 津 修 示 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑳ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代 理 人 弁理士 越 場 隆
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 超電導材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

式: $\alpha_x(\beta_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{Cu}_n\text{O}_{p+y}$ (ここで、 α はBiまたはTlであり、 β は α がBiのときはSrであり、 α がTl

のときはBaであり、

 m は $6 \leq m \leq 10$ を満たし、 n は $4 \leq n \leq 8$ を満たし、 $p = 6 + m + n$ であり、 x は $0.2 < x < 0.8$ を満たし、 y は $-2 \leq y \leq 2$ を満たす数を表す)

で表される組成の複合酸化物超電導体からなる超電導材料を製造する方法において、原料酸化物粉末を10b以上、100Kb以下の超高压力下で600℃以上、1200℃以下の温度に加熱して焼結した後、350℃以上融点温度未満の温度で再加熱することの特徴とする超電導材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、超電導材料の製造方法に関する。より詳細には、Bi-Sr-Ca-Cu-O系およびTl-Ba-Ca-Cu-O系複合酸化物超電導体から構成される超電導材料の、完全な超電導性を示す温度 T_c ($R=0$)を飛躍的に上昇させる新規な製造方法に関する。

従来の技術

超電導現象は、物体が特定の条件下で完全な反磁性を示し、その内部で有限な定常電流が流れているにも関わらず電位差が現れなくなる現象である。このような状態にある物質を超電導体と呼び、電力損失の全くない伝送媒体としての各種の応用が提案されている。

例えば、超電導技術を送電に応用すれば、現在送電に伴って生じている約7%の不可避な送電損失を大幅に減少できる。また、電力貯蔵方法としても、超電導電力貯蔵は今日知られている電力貯

蔵方法として最も効率の高いものであると言われている。

また、高磁場発生用電磁石への応用は、最も早くから実現され、また利用分野も極めて広い。発電技術の分野ではMHD発電、電動機等と共に、開発に発電量以上の電力を消費するともいわれる核融合反応の実現を有利に促進する技術として期待されている。また輸送機器の分野では磁気浮上列車、電磁気促進船舶等の動力として、更に、計測・医療の分野でもNMR、 π 中間子治療、高エネルギー物理実験装置などへの利用が期待されている。

また、複数の超電導体を弱く接合すると、量子効果の巨視的な具現であるジョセフソン効果が観測される。この効果を利用したトンネル接合型ジョセフソン素子は、超電導体のエネルギーギャップが小さいことから、極めて高速且つ低電力消費のスイッチング素子として期待されている。更に、電磁波や磁場に対するジョセフソン効果が鋭敏な量子減少として現れることから、この素子を磁場、

マイクロ波、放射線等の超高感度センサとして利用することも提案されている。

このように、あらゆる分野において、電力効率を向上するという社会的ニーズに答える技術として、超電導技術は核融合の実用化と並ぶ重要な技術であると言われている。

ところで、従来の技術においては、超電導現象は超低温下においてのみ観測されていた。即ち、従来開発された超電導材料としては、A-15型の結晶構造を有する一群の物質が比較的高い T_c (超電導臨界温度)を示すことが確認されているが、 T_c が最も高いといわれる Nb_3Ge においても T_c は依然として23.2Kに止まっていた。

一方、様々な努力にもかかわらず、超電導材料の超電導臨界温度 T_c は長期間に亘って Nb_3Ge の23Kを超えることができなかったが、1986年に、ベドノーツおよびミュラー達によって高い T_c をもつ複合酸化物系の超電導材料が発見されるにいたって、高温超電導の可能性が大きく開けてきた(Bednorz, Muller, "Z. Phys. B64 (1986) 189")。

ベドノーツおよびミュラー達によって発見された酸化物超電導体は $(La, Ba)_2CuO_4$ で、この酸化物超電導体は、 K_2NiF_4 型酸化物と呼ばれるもので、従来から知られていたペロブスカイト型超電導酸化物と結晶構造が似ているが、その T_c は従来の超電導材料に比べて飛躍的に高い約30Kという値である。

さらに、1987年2月になって、チュー達によって90Kクラスの臨界温度を示す $Y, Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 系の複合酸化物が発見されたことが新聞報道され、非低温超電導体実現の可能性が俄かに高まっている。

最近では、希土類を用いないため、原料が比較的安価な $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ 系および $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ 系複合酸化物では、 T_c が100Kを超える可能性のあることが報告されているが、従来の作製方法では、100K以上で完全に電気抵抗が零になる物質は得られていない。

発明が解決しようとする課題

従来、 $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ 系および $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ 系超電導材料は、一般に大気圧下で焼結・作製しているが、従来の方法で作製した $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ 系超電導材料は、約105Kで超電導性を示す相と、約80Kで超電導性を示す相との両方の相が、混在していた。また、従来の方法で作製した $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ 系超電導材料は、約120Kで超電導性を示す相と、約90Kで超電導性を示す相との両方の相が、混在していた。

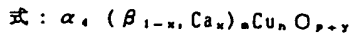
そのため、従来の方法で作製した上記の超電導材料全体の電気抵抗が零になる温度は、それぞれ70~80Kおよび80~90Kで、 $YBa_2Cu_3O_7$ 系と比べると超電導性を示す温度 T_c は高いが、完全超電導を示す温度 $T_c(R=0)$ は、ほとんど変わらないか、むしろ低かった。

従って、本発明は、約105Kで超電導性を示す相のみの単相からなる $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ 系および約120Kで超電導性を示す相のみの単相からなる $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ 系超電導体の製造方法を提

供することを目的としたものである。

課題を解決するための手段

本発明に従うと、



(ここで、 α はBiまたはTlであり、

β は α がBiのときはSrであり、 α がTl

のときはBaであり、

m は $6 \leq m \leq 10$ を満たし、

n は $4 \leq n \leq 8$ を満たし、

$p = 6 + m + n$ であり、

x は $0.2 < x < 0.8$ を満たし、

y は $-2 \leq y \leq 2$ を満たす数を表す)

で表される組成の複合酸化物超電導体からなる超電導材料を製造する方法において、原料酸化物粉末を 10b 以上、100Kb 以下の超高压下で 600℃ 以上、1200℃ 以下の温度に加熱して焼結した後、350℃ 以上融点温度未満の温度で再加熱することを特徴とする超電導材料の製造方法が提供される。

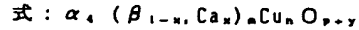
の大気雰囲気中あるいは大気圧程度の酸素雰囲気下での焼結では、Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超電導体で 105 K、また、Tl-Ba-Ca-Cu-O 系超電導体においては 120 K で超電特性を示す相、単相から成る超電導物質は作製されていない。

本発明者等は種々研究を重ねた結果、Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超電導体の 105 K で超電導性を示す相および Tl-Ba-Ca-Cu-O 系超電導体の 120 K で超電特性を示す相の構造が高温・高压下でより安定であることを見出したものである。

本発明の方法では、上記のそれぞれの超電導体の原料酸化物粉末の焼結反応を進める過程において、上記の物質を高温・高压下という環境におくことにより、105 K あるいは 120 K で超電導性を示す相のみから成る物質を作製し、この物質に再度加熱処理を施すことにより、完全超電導を示す臨界温度 $T_c(R=0)$ が 100~105 K あるいは 100~111 K と従来の超電導体に比べ高い超電導臨界温度 $T_c(R=0)$ をもつ超電導体を作製するものである。

作用

本発明の方法は、



(ここで、 α はBiまたはTlであり、

β は α がBiのときはSrであり、 α がTl

のときはBaであり、

m は $6 \leq m \leq 10$ を満たし、

n は $4 \leq n \leq 8$ を満たし、

$p = 6 + m + n$ であり、

x は $0.2 < x < 0.8$ を満たし、

y は $-2 \leq y \leq 2$ を満たす数を表す)

で表される組成の複合酸化物超電導体からなる超電導材料を、原料酸化物粉末を超高压下で焼結して作製するところにその主要な特徴がある。

Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超電導体においては、約 80 K で超電導性を示す相と約 105 K で超電導性を示す相の 2 種類の相が、また、Tl-Ba-Ca-Cu-O 系超電導体においては、約 90 K で超電導性を示す相と約 120 K で超電導性を示す相の 2 種類の相が混在していることが知られている。従来、通常

本発明においては、上記の超電導体を合成するためには、圧力が 10b 以上の超高压下で 600℃ 以上に加熱する必要がある。焼結時の圧力が 10b 未満では超高压下での焼結の効果が顕れず、 $T_c(R=0)$ が低下する。圧力は高い方が好ましいが、ダイヤモンド合成に用いる超高压装置を用いても実用的な圧力範囲は 100Kb までである。従って焼結の圧力範囲を 10b 以上、100Kb 以下とした。好ましい圧力範囲は 10Kb~60Kb である。焼結温度は 600℃~1200℃、好ましくは 870℃~950℃、さらに好ましくは 900℃ である。600℃ 未満の焼結温度では、完全な単一相から成る物質は得られず $T_c(R=0)$ は低下する。

超高压で焼結した状態の物質は結晶中に歪みおよび欠陥が存在するため、このままでは、超電導特性を示さない。この物質を 350℃ 以上、且つ融点温度未満の温度で再加熱することにより、結晶中の歪みおよび欠陥はなくなり超電導性を示す物質が得られる。再加熱温度が 350℃ 未満では結晶中の歪みおよび欠陥が十分取りきれず、融点以上

の温度で再加熱を行うと、80 Kで超電導特性を示す相が析出し、完全な単一相から成る物質は得られず $T_c(R=0)$ は低下する。

実施例

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例は本発明の単なる例示であって、本発明の技術的範囲を何等制限するものではない。

本発明の方法で超電導材料を製造する場合、原料酸化物粉末を10k以上100Kk以下の超高压力で焼結するが、本実施例では、100k程度の低圧力範囲での焼結には、一般的なホットプレスを用い、これを超える超高压力で焼結には、第1図に示すベルト型超高压装置を用いた。

第1図は、本発明の方法で超電導材料を製造する際に、複合酸化物焼結体を製造するために用いるベルト型超高压装置の概略模式図である。この超高压セルはダイヤモンドを合成する際に通常使用されるセルであり、セラミックス製のカプセル

9内に納めた原料酸化物粉末を超硬ダイ2中で超硬ピストン1で圧縮しながら、カーボンヒーター7で加熱するものである。カーボンヒーター7へは、Mo板5を介して通電リング4から電力を供給する。また、超硬ピストン1-超硬ダイ2間の圧力は、パイロガスケット3により封止されており、NaCl 6および ZrO_2 8によりカーボンヒーター7の熱は断熱される。さらに、NaCl 6は、圧力媒体としても機能している。

第2図は第1図の試料部分を拡大した図である。カプセル9は試料と反応しないセラミックスで形成され、カーボンヒーター7で周囲を囲まれている。原料酸化物粉末10は、本実施例では後述のように複合酸化物粉末を成形したものとした。

実施例1

純度3Nの Bi_2O_3 、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、およびCuO粉末をそれぞれ117g、74g、50gおよび80g配合し、ボールミルで混合した後、酸素気流中で880℃、10時間焼成を行ない、Bi-Sr-Ca-

Cu-O複合酸化物を作製した。この複合酸化物を乳鉢で細く砕いて原料粉末とした。次に、この粉末を10gとり、簡易プレスで成型し、カプセル9に収納した。

カプセル9を超高压装置を用いて10Kkに加圧し、続いて900℃で30分間加熱した。得られた焼結体は黒色をなし、緻密構造のものであった。この焼結体を大気圧下で820℃、12時間再加熱した。組成分析の結果、この焼結体は $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ に相当する複合酸化物超電導体であることが確認された。

このようにして得られた複合酸化物超電導体を切断し、3mm×1mm×15mmの試料を作成し、通常の4端子法により、液体 N_2 中で抵抗-温度特性を測定した。測定電流は20mAである。

その結果110Kで抵抗の急激な低下が見られ、105Kで完全な超電導特性が観察された。第3図にこの物質の抵抗-温度特性を示す。

次に上記の原料粉末を用いて、焼結圧力・温度および再加熱温度を変えて作製した複合酸化物焼

結体の超電導臨界温度 T_{co} 、抵抗が完全に零となる温度 $T_c(R=0)$ を測定した。第1表に作製条件と、それぞれの T_{co} 、 $T_c(R=0)$ を示す。

第1表

No.	焼結圧力 (Kb)	焼結温度 (℃)	再加熱 温度 (℃)	T_{co} (K)	T_c ($R=0$) (K)
1	0.1	900	600	112	98
2	0.1	900	800	115	102
3	0.1	950	600	112	99
4	0.1	950	800	116	101
5	10	950	800	117	102
6	10	900	820	115	105
7	10	950	845	115	100
8	55	850	800	120	101
9	55	900	820	118	104
10	55	950	845	117	103

実施例2

純度3NのBaCO₃、およびCuO粉末をそれぞれ20gおよび24g配合し、ボールミルで混合した後、酸素気流中で900℃、8時間焼成を行ない、Ba-Cu-O複合酸化物を作製した。この複合酸化物にTl₂O₃、粉末23g、CaO粉末17gを加え、酸素気流中で910℃、10時間の焼成を行い、Tl-Ca-Ba-Cu-O複合酸化物を作製した。この複合酸化物を乳鉢で細く砕いて原料粉末とした。次に、この粉末を10gとり、簡易プレスで成型し、カプセル9に収納した。

カプセル9を超高圧装置を用いて10Kbに加圧し、続いて950℃で30分間加熱した。得られた焼結体は黒色をなし、緻密構造のものであった。この焼結体を大気圧下で920℃、10時間再加熱した。組成分析の結果、この焼結体はTl₂Ba₂Ca₂Cu₂O₈に相当する複合酸化物超電導体であることが確認された。

このようにして得られた複合酸化物超電導体を切断し、3mm×1mm×15mmの試料を作成し、通常

の4端子法により、液体N₂中で抵抗-温度特性を測定した。測定電流は20mAである。

この結果120Kで抵抗の急激な低下が見られ、110Kで完全な超電導特性が観察された。第4図にこの物質の抵抗-温度特性を示す。

この結果、本発明の方法が、高いT_{co}およびT_c(R=0)を有する超電導材料を製造するのに有効であることが確認された。

発明の効果

以上説明した様に、本発明方法に従うと、高い完全超電導臨界温度を示す

$$\text{式: } \alpha_{\beta} (\beta_{1-x} \text{Ca}_x)_{\alpha} \text{Cu}_n \text{O}_{p-y}$$

(ここで、 α はBiまたはTlであり、

β は α がBiのときはSrであり、 α がTl

のときはBaであり、

m は $6 \leq m \leq 10$ を満たし、

n は $4 \leq n \leq 8$ を満たし、

$p = 6 + m + n$ であり、

x は $0.2 < x < 0.8$ を満たし、

y は $-2 \leq y \leq 2$ を満たす数を表す)

で表される組成の複合酸化物超電導体から構成される超電導材料の製造可能となる。

この様に高く安定した超電導臨界温度が得られるため、本発明の方法により得られる超電導材料は、ジョセフソン素子、SQUID(磁束計)、超電導マグネット、赤外センサ素子、モーター等への広範な応用分野に好適に適用できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法を実施する際に使用する超高圧装置およびセル構成の一例の概略模式図であり、

第2図は、第1図の試料付近の部分拡大した図であり、

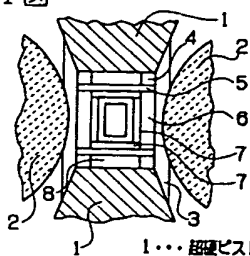
第3図および第4図は、本発明の方法によって作製した超電導材料の抵抗-温度特性を示す図である。

〔主な参照番号〕

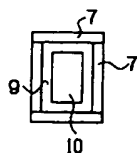
- 1・・・超硬ピストン、
- 2・・・超硬ダイ、
- 3・・・パイロガスケツト、
- 4・・・通電リング、
- 5・・・Mo板、
- 6・・・NaCl、
- 7・・・カーボンヒーター、
- 8・・・ZrO₂
- 9・・・セラミックスカプセル、
- 10・・・複合酸化物粉末成形体

特許出願人 住友電気工業株式会社
代理人 弁理士 越 場 隆

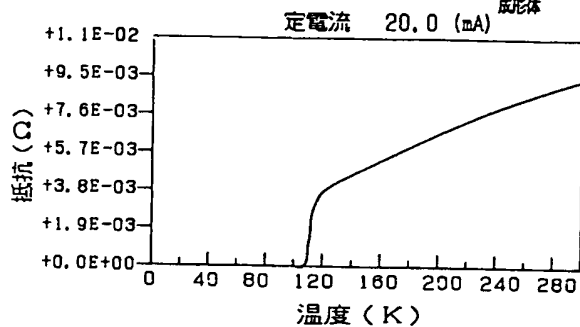
第1図



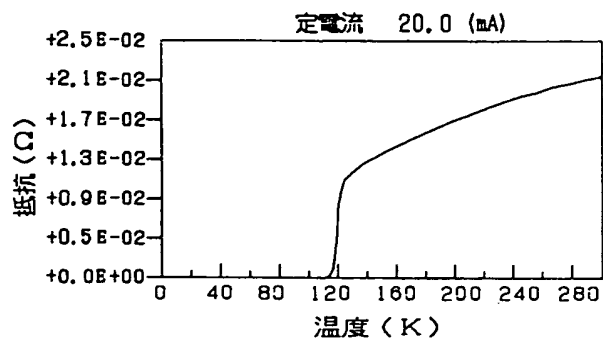
第2図



第3図



第4図



第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

H 01 B 13/00
H 01 L 39/12
// H 01 L 39/24

識別記号

HCU Z
ZAA C
ZAA Z

庁内整理番号

7364-5G
8728-5F
8728-5F